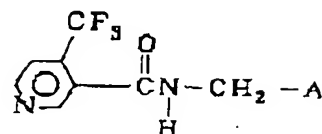


# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07010841  
 PUBLICATION DATE : 13-01-95  
 APPLICATION DATE : 21-06-93  
 APPLICATION NUMBER : 05187685

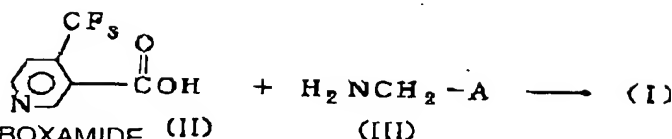


APPLICANT : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD;

INVENTOR : SUCHIIBUN POORU BURAUN;

INT.CL : C07D213/82 A01N 43/40 C07D405/12  
 C07D409/12 //(C07D405/12 ,  
 C07D213:00 , C07D307:00 ),  
 (C07D409/12 , C07D213:00 ,  
 C07D333:00 )

TITLE



4-TRIFLUOROMETHYLPYRIDINE-3-CARBOXYLIC ACID (II)  
 COMPOUND OR SALT THEREOF,  
 THEIR PRODUCTION AND  
 PEST-CONTROLLING AGENT  
 CONTAINING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a new compound having high activity as an active ingredient for pest-controlling agents such as insecticides, miticides, nematocides or soil pest-controlling agents.

CONSTITUTION: A compound of formula I (A is pyridyl, thienyl or furyl) or a salt thereof, e.g. N-(2-pyridylmethyl)-4-trifluoromethylpyridine-3-carboxamide. The compound of the formula I can be obtained by reaction of a 4- trifluoromethylpyridine-3-carboxylic acid of formula II or a reactive derivative therefrom with a compound of formula III in the presence of a common solvent, as necessary, further in the presence of a base.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-10841

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 213/82

A 0 1 N 43/40

1 0 1 D 9155-4H

C 9155-4H

C 0 7 D 405/12

2 1 3

409/12

2 1 3

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-187685

(22) 出願日 平成5年(1993)6月21日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 芳賀 隆弘

滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森田 雅之

滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 スチーブン ボール ブラウン

イギリス国 コーンウォル州 イーエックス

23 9 ビーエイチ ビューデ ポウデンレ

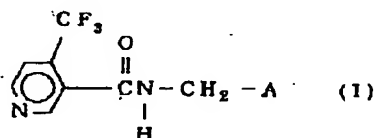
イン ラッドウィルバンガロー (番地なし)

(54) 【発明の名称】 4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 新規な4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物の提供。

【構成】 一般式(1)で表される4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤。



(式中、Aはピリジル基、チエニル基又はフリル基である)

(2)

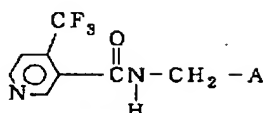
特開平7-10841

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) :

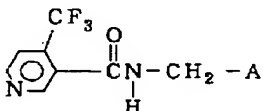
【化1】



(式中、Aはピリジル基、チエニル基又はフリル基である) で表わされる4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩。

【請求項2】 4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸又はその反応性誘導体と一般式 (I I I) :  $H_2NCH_2-A$  (式中、Aはピリジル基、チエニル基又はフリル基である) で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、一般式 (I) :

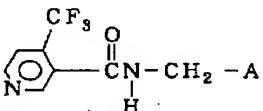
【化2】



(式中、Aは前述の通りである) で表わされる4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩の製造方法。

【請求項3】 一般式 (I) :

【化3】



(式中、Aはピリジル基、チエニル基又はフリル基である) で表わされる4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩を有効成分として含有する有害動物防除剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 有害動物防除剤の有効成分としては、種々の化合物が知られている。しかしながら、それらの化学構造は本発明の4-トリフルオロメチルピリジン-3-

2

\*-カルボキサミド系化合物とは異なる。従来殺虫剤の有効成分として、有機リン系、カーバメート系及びピレスロイド系化合物が使用されてきたが、結果として、近年一部の害虫がこれら殺虫剤に抵抗性を獲得するに至った。それゆえ、抵抗性を持つ害虫に対して有効な有害動物防除剤が希求されている。さらに、害虫に対してより効果が高い一方魚類、甲殻類及び家畜により安全な、或は有害動物に対してより広いスペクトラムを有する新たな有害動物防除剤の研究、開発が行われている。

10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、有害動物防除作用を有する新規な4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤を提供することにある。

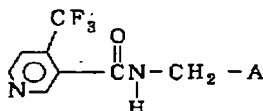
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、有害生物防除剤を開発すべく検討を重ね、4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物が優れた有害動物防除作用を持つとの知見を得、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、一般式 (I) :

【0005】

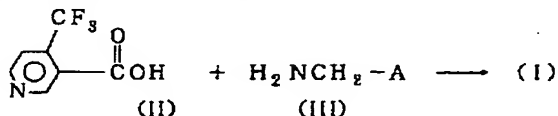
【化4】



【0006】 (式中、Aはピリジル基、チエニル基又はフリル基である) で表わされる4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド系化合物又はその塩、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤に関する。一般式 (I) で表わされる化合物は、酸性物質又は塩基性物質とともに塩を形成してもよく、酸性物質との塩としては塩酸塩、臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩又は硝酸塩のような無機酸塩であってよく、塩基性物質との塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩又はジメチルアミン塩のような無機或は有機塩基塩であってよい。一般式 (I) で表わされる化合物又はその塩は、例えば以下の方法により製造することができる。

【0007】

【化5】



又はその反応性誘導体

【0008】 (式中、Aは前述の通りである)

式 (I I) で表わされる4-トリフルオロメチルピリジ

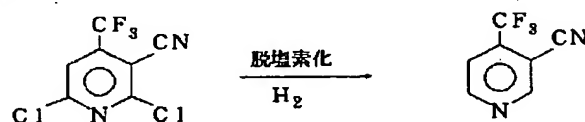
ン-3-カルボン酸の反応性誘導体としては、酸ハロゲン化物、エステル又は酸無水物であってよい。

【0009】上記反応は、通常溶媒の存在下、必要により塩基の存在下で行われる。溶媒としては、例えば水；ベンゼン又はトルエンのような芳香族炭化水素；ジエチルエーテル又はテトラヒドロフランのようなエーテル；塩化メチレン又はクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド又はピリジンのような非プロトン性極性溶媒などが含まれる。これらの溶媒は、単独で或は混合して使用してもよい。塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン又はピリジンのような第三級アミン；水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸化物；ナトリウムメトキシド又はナトリウムエトキシドのようなアルカリ金属のアルコキシドなどが含まれる。反応物質が4-トリフルオロメチルピリジン-3-\*

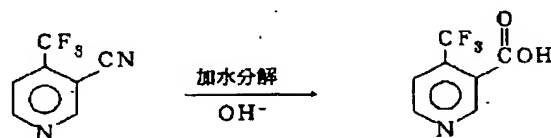
(A-1)



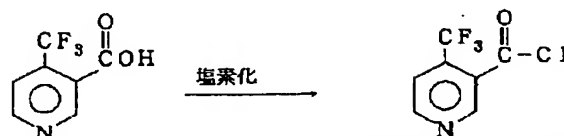
(A-2)



(A-3)



(B)



【0012】工程 (A-1) は、3-シアノ-2, 6-ジヒドロキシ-4-トリフルオロメチルピリジンとオキシ塩化リンのような塩素化剤とを0~200℃の温度で反応させることにより行われる。

【0013】工程 (A-2) は、上記工程 (A-1) で得られる3-シアノ-2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルピリジンと水素とを溶媒、触媒及び塩基の存在下に反応させることにより行われる。溶媒としては例えばメタノール、エタノール又は水のような極性溶媒が

\*カルボン酸の場合には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール又は1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドのような縮合剤が通常使用される。

【0010】上記反応の反応温度は通常-50℃~+100℃であるが、反応性誘導体が酸ハロゲン化物又は酸無水物の場合には好ましくは0~30℃であり、また反応性誘導体がエステルの場合には好ましくは50~100℃である。反応時間は通常0.1~24時間である。式 (I I) の化合物、即ち4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸及びその反応性誘導体は、例えば次の (A-1) ~ (A-3) 及び (B) の方法により製造することができる。

【0011】

【化6】

含まれ、触媒としては例えば塩化パラジウム (I I) 及びラネー・ニッケルが含まれ、塩基としては例えば水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムのようなアルカリ金属水酸化物又はその塩或はトリメチルアミン及びトリエチルアミンのようなアミンが含まれる。

【0014】工程 (A-3) は、上記工程 (A-2) で得られる3-シアノ-4-トリフルオロメチルピリジンと塩基とを溶媒の存在下に20℃~150℃で反応させることにより行われる。塩基としては例えば水酸化ナト

リウム及び水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物が含まれ、溶媒としては例えば水又はアルコールが含まれる。

【0015】工程(B)は、上記工程(A-3)で得られる4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸と塩化チオニル及び三塩化リンのような塩素化剤とを、必要により触媒量のN, N'-ジメチルホルムアミドの存在下に、還流温度で反応させることにより行われる。

【0016】4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボニルクロライド以外の式(I I)の反応性誘導体は、ベンゼンカルボン酸からその反応性誘導体への公知の方法と同様の方法又は上記工程(B)によって、製造することができる。例えば、酸臭化物は4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸と三臭化リン、オキシ臭化リン又は臭化アセチルのような臭素化剤と反応させることにより製造することができ、酸無水物は4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸とその塩化物又は乾燥剤とを反応させることにより製造することができそしてエステルは4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸とアルコールとを反応させることにより製造することができる。

【0017】本発明化合物は殺虫、殺ダニ、殺線虫、殺土壌害虫などの有害動物防除剤の有効成分として優れた活性を示す。

【0018】例えば、ナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ、ネダニなどのような植物寄生性ダニ類、コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、コドリナガ、ボールワーム、タバコハダニ、マイマイガ、コロラドハムシ、ウリハムシ、ボールウィービル、モモアカアブラムシ、ワタアブラムシなどのアブラムシ類、ウンカ類、ヨコバイ類、カイガラムシ類、カメムシ類、コナジラミ類、アザミウマ類、バッタ類、ハナバエ類、コガネムシ類、タマナヤガ、カブラヤガ、アリ類などのような農業害虫類、イエダニ、ゴキブリ類、イエバエ、アカイエカのような衛生害虫類、バクガ、アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、ゴミムシダマシ類などのような貯穀害虫類、イガ、ヒメカツオブシムシ、シロアリ類などのような衣類、家屋害虫類、その他家畜などに寄生するノミ類、シラミ類、ハエ類などに対しても有効であり、更にはネコブセンチュウ類、シストセンチュウ類、ネグサレセンチュウ類、イネシガラセンチュウ、イチゴメセンチュウ、マツノザイセンチュウなどのような植物寄生性線虫類に対しても有効である。また、土壌害虫類に対しても有効である。ここに言う土壌害虫としては、ナメクジ、マイマイのような腹足類、ダンゴムシ、ワラジムシなどのような等脚類などがあげられる。更に有機リン剤、カバメート剤、合成ピレスロイド剤抵抗性アブラムシ類などの害虫に対しても有効である。さらに本発明化合物は、優れた浸透移行性を有していることから、本発明化合物を土壌に処理することによって土壌有害昆虫

類、ダニ類、線虫類、腹足類、等脚類の防除と同時に茎葉部の害虫類をも防除することができる。

【0019】本発明化合物を有害動物防除剤の有効成分として使用する際には、従来の農薬の製剤の場合と同様に農薬補助剤と共に乳剤、懸濁剤、粉剤、粒剤、水和剤、水溶液、液剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、エアゾール剤、ペースト剤、微量散布剤などの種々の形態に製剤することができる。これらの配合割合は通常有効成分0.1~90重量部で農薬補助剤10~99.9重量部である。これらの製剤の実際の使用に際しては、そのまま使用するか、または水等の希釈剤で所定濃度に希釈して使用することができる。

【0020】ここにいる農薬補助剤としては、担体、乳化剤、懸濁剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、増粘剤、安定剤などが挙げられ、必要により適宜添加すればよい。担体としては、固体担体と液体担体に分けられ、固体担体としては、澱粉、活性炭、大豆粉、小麦粉、木粉、魚粉、粉乳などの動植物性粉末、タルク、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム、ゼオライト、珪藻土、ホワイトカーボン、クレー、アルミナなどの鉱物性粉末が挙げられ、液体担体としては、水、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ケロシン、軽油などの脂肪族炭化水素類、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、メチルナフタリン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素類、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、ジメチルアセトアミドなどの酸アミド類、脂肪酸のグリセリンエステルなどのエステル類、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどの含硫化合物類などが挙げられる。

【0021】また、必要に応じて他の農薬、例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物生長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

【0022】上記殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤の有効成分化合物としては、例えばO-(4-プロモ-2-クロロフェニル) O-エチルS-プロピルホスホロチオエート(一般名:プロフェノホス)、O-(2,2-ジクロロビニル) O, O-ジメチルホスフェート(一般名:ジクロロホス)、O-エチル O-(3-メチル-4-(メチルチオ)フェニル) N-イソプロピルホスホロアミデート(一般名:フェナミホス)、O, O-ジメチル O-(4-ニトロ-m-トリル)ホスホロチオエート(一般名:フェントロチオン)、O-エチル O-(4-ニトロフェニル)フェニルホスホノチオエート(一般名:EPN)、O, O-ジエチル O-(2-イソプロピル-6-メチルピリミジン-4-イ

ル) ホスホロチオエート (一般名: ダイアジノン)、  
O, O-ジメチル O- (3, 5, 6-トリクロロ-2-  
ビリジル) ホスホロチオエート (一般名: クロルピリ  
ホスメチル)、O, S-ジメチル N-アセチルホスホ  
ロアミドチオエート (一般名: アセフェート)、O-  
(2, 4-ジクロロフェニル) O-エチル S-プロ  
ピルホスホロチオエート (一般名: プロチオホス)、  
(RS) - S - sec-ブチル O-エチル 2-オキソ  
-1, 3-チアゾリジン-3-イルホスホノチオエート  
(米国特許 No. 4590182 に記載の化合物) のよ  
うな有機リン酸エステル系化合物;

[0023] 1-ナフチル N-メチルカーバメート  
(一般名: カルバリル)、2-イソプロポキシフェニル  
N-メチルカーバメート (一般名: プロボキスル)、  
2-メチル-2- (メチルチオ) プロピオンアルデヒド  
O-メチルカルバモイルオキシム (一般名: アルジカ  
ルブ)、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフ  
ラン-7-イル N-メチルカーバメート (一般名: カ  
ルボフラン)、ジメチルN, N' - (チオビス { (メチ  
ルイミノ) カルボニルオキシ } ) ビスエタンイミドチオ  
エート (一般名: チオジカルブ)、S-メチル N-  
(メチルカルバモイルオキシ) チオアセトイミデート  
(一般名: メソミル)、N, N-ジメチル-2-メチル  
カルバモイルオキシイミノ-2- (メチルチオ) アセト  
アミド (一般名: オキサミル)、2- (エチルチオメチ  
ル) フェニル N-メチルカーバメート (一般名: エチ  
オフエンカルブ)、2-ジメチルアミノ-5, 6-ジメ  
チルピリミジン-4-イル N, N-ジメチルカーバメ  
ート (一般名: ピリミカーブ)、2-sec-ブチルフ  
ェニル N-メチルカーバメート (一般名: フェノブカ  
ルブ) のようなカーバメート系化合物;

[0024] S, S' - 2-ジメチルアミノトリメチレ  
ンビス (チオカーバメート) (一般名: カルタップ)、  
N, N-ジメチル-1, 2, 3-トリチアン-5-イル  
アミン (一般名: チオシクラム) のようなネライストキ  
シン誘導体; 2, 2, 2-トリクロロ-1, 1-ビス  
(4-クロロフェニル) エタノール (一般名: ジコホ  
ル)、4-クロロフェニル-2, 4, 5-トリクロロフ  
ェニルスルホン (一般名: テトラジホン) のような有機  
塩素系化合物; ビス [トリス (2-メチル-2-フェニ  
ルプロピル) チン] オキシド (一般名: 酸化フェンブタ  
スズ) のような有機金属系化合物;

[0025] (RS) -  $\alpha$ -シアノ-3-フェノキシベン  
ジル (RS) - 2- (4-クロロフェニル) -3-メ  
チルブチレート (一般名: フェンバレート)、3-フ  
ェノキシベンジル (1RS) - シス, トランス-3-  
(2, 2-ジクロロビニル) -2, 2-ジメチルシクロ  
プロパンカルボキシレート (一般名: ペルメトリン)、  
(RS) -  $\alpha$ -シアノ-3-フェノキシベンジル (1R  
S) - シス, トランス-3- (2, 2-ジクロロビニ  
ル) -2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ  
ート (一般名: シベルメトリン)、(S) -  $\alpha$ -シアノ-  
3-フェノキシベンジル (1R) - シス-3- (2, 2-  
ジプロモビニル) -2, 2-ジメチルシクロプロパン  
カルボキシレート (一般名: デルタメトリン)、(R  
S) -  $\alpha$ -シアノ-3-フェノキシベンジル (1RS)  
- シス, トランス-3- (2-クロロ-3, 3, 3-トリ  
フルオロプロペニル) -2, 2-ジメチルシクロプロ  
パンカルボキシレート (一般名: シハロトリン)、4-  
メチル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル-3-  
(2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロ  
ペニル) -2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシ  
レート (一般名: テフルトリン)、2- (4-エトキシ  
フェニル) -2-メチルプロピル 3-フェノキシベン  
ジルーエーテル (一般名: エトフェンブックス) のよ  
うなピレスロイド系化合物;

[0026] 1- (4-クロロフェニル) -3- (2,  
6-ジフルオロベンゾイル) ウレア (一般名: ジフルベ  
ンズロン)、1- [3, 5-ジクロロ-4- (3-クロ  
ロ-5-トリフルオロメチル-2-ビリジールオキシ) フ  
ェニル] -3- (2, 6-ジフルオロベンゾイル) ウレ  
ア (一般名: クロルフルアズロン)、1- (3, 5-ジ  
クロロ-2, 4-ジフルオロフェニル) -3- (2, 6-  
ジフルオロベンゾイル) ウレア (一般名: テフルベ  
ンズロン) のようなベンゾイルウレア系化合物; イソプロ  
ピル (2E, 4E) -11-メトキシ-3, 7, 11-  
トリメチル-2, 4-ドテカジエノエート (一般名:  
メトプレン) のような幼若ホルモン様化合物; 2- $\alpha$ -  
ブチル-5- (4- $\alpha$ -ブチルベンジルチオ) -4-クロ  
ロ-3 (2H) -ビリダジノン (一般名: ビリダベ  
ン) のようなビリダジノン系化合物;  $\alpha$ -ブチル 4-  
[ (1, 3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-  
イル) メチレンアミノオキシメチル] ベンゾエート  
(一般名: フェンピロキシメート) のようなピラゾール  
系化合物;

[0027] 1- (6-クロロ-3-ビリジルメチル)  
-N-ニトロ-イミダゾリジン-2-イリデンアミン  
(一般名: イミダクロプリド)、1- [N- (6-クロ  
ロ-3-ビリジルメチル) -N-エチルアミノ] -1-  
メチルアミノ-2-ニトロエチレン (ヨーロッパ公開  
No. 302389)、1- (6-クロロ-3-ビリジル  
メチル) -2- (1-ニトロ-2-アリルチオエチリデ  
ン) イミダゾリジン (ヨーロッパ公開No. 43778  
4)、1- (6-クロロ-3-ビリジルメチル) -2-  
(1-ニトロ-2-エチルチオエチリデン) イミダゾ  
リジン (ヨーロッパ公開No. 437784)、1- (6-  
クロロ-3-ビリジルメチル) -2- (1-ニトロ-  
2- $\beta$ -メチルアリルチオエチリデン) イミダゾリ  
ジン (ヨーロッパ公開No. 437784) などのニトロ系  
化合物;

【0028】 $N'$ - $t$ -ブチル- $N'$ -3, 5-ジメチルベンゾイル- $N$ -ベンゾ [b] チオフェン-2-カルボヒドラジド、 $N'$ - $t$ -ブチル- $N'$ -3, 5-ジメチルベンゾイル- $N$ -4, 5, 6, 7-テトラヒドロベンゾ [b] チオフェン-2-カルボヒドラジド、 $N'$ - $t$ -ブチル- $N'$ -3, 5-ジメチルベンゾイル- $N$ -5, 6-ジヒドロ-4H-シクロペンタ [b] チオフェン-2-カルボヒドラジド、 $N'$ - $t$ -ブチル- $N'$ -3', 5'-ジメチルベンゾイル- $N$ -4-エチルフェニルカルボヒドラジド (ヨーロッパ公開No. 236618) などのヒドラジン系化合物;

【0029】ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒドラゾン系化合物また、その他の化合物として、2- $t$ -tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2H-1, 3, 5-チアジアジン-4-オン (一般名: ププロフェジン)、トランス- (4-クロロフェニル)- $N$ -シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾリジノン-3-カルボキサミド (一般名: ヘキシチアゾクス)、 $N$ -メチルビス (2, 4-キシリルイミノ) メチル アミン (一般名: アミトラス)、 $N'$ - (4-クロロ- $o$ -トリル)- $N$ ,  $N$ -ジメチルホルムアミジン (一般名: クロルジメホルム)、 (4-エトキシフェニル)- [3- (4-フルオロ-3-フェノキシフェニル) プロピル] (ジメチル) シラン (一般名: シラフルオフェン) のような化合物; などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイルス剤などのような微生物農薬、アベルメクチン、ミルベマイシンのような抗生物質などと、混用、併用することもできる。

【0030】上記殺菌剤の有効成分化合物としては、例えば、2-アニリノ-4-メチル-6- (1-プロピニル) ピリミジン (日本特開昭63-208581に記載の化合物) のようなピリミジナミン系化合物;

【0031】1- (4-クロロフェノキシ)-3, 3-ジメチル-1- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) ブタノン (一般名: トリアジメホン)、1- (ピフェニル-4-イルオキシ)-3, 3-ジメチル-1- (1H, 1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) ブタン-2-オール (一般名: ビテルタノール)、1- [N- (4-クロロ-2-トリフルオロメチルフェニル)-2-プロポキシアセドイミドイル] イミダゾール (一般名: トリフルミゾール)、1- [2- (2, 4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-イルメチル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール (一般名: エタコナゾール)、1- [2- (2, 4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1, 3-ジオキサラン-2-イルメチル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール (一般名: プロピコナゾール)、1- [2- (2, 4-ジクロロフェニル) ペンチル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール (一般名: ペンコナゾール)、ビス (4

-フルオロフェニル) (メチル) (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) シラン (一般名: フルシラゾール)、2- (4-クロロフェニル)-2- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ヘキサンニトリル (一般名: マイクロブタニル)、 (2RS, 3RS)-2- (4-クロロフェニル)-3-シクロプロピル-1- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) ブタン-2-オール (一般名: シプロコナゾール)、 (RS)-1- (4-クロロフェニル)-4, 4-ジメチル-3- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ペンタン-3-オール (一般名: タブコナゾール)、 (RS)-2- (2, 4-ジクロロフェニル)-1- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル) ヘキサン-2-オール (一般名: ヘキサコナゾール)、 (2RS, 5RS)-5- (2, 4-ジクロロフェニル) テトラヒドロ-5- (1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)-2-フリル2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル (一般名: ファーコナゾールシス)、 $N$ -プロピル- $N$ - [2- (2, 4, 6-トリクロロフェノキシ) エチル] イミダゾール-1-カルボキサミド (一般名: プロクロラズ) のようなアゾール系化合物;

【0032】6-メチル-1, 3-ジチオ [4, 5-b] キノキサリン-2-オン (一般名: キノメチオネート) のようなキノキサリン系化合物; マンガニーズエチレンビス (ジチオカーバメート) の重合体 (一般名: マンネブ)、ジンクエチレンビス (ジチオカーバメート) の重合体 (一般名: ジネブ)、ジンク (亜鉛) とマンガニーズエチレンビス (ジチオカーバメート) (マンネブ) の錯化合物 (一般名: マンゼブ)、ジジンクビス (ジメチルジチオカーバメート) エチレンビス (ジチオカーバメート) (一般名: ポリカーバメート)、ジンクプロピレンビス (ジチオカーバメート) の重合体 (一般名: プロピネブ) のようなジチオカーバメート系化合物;

【0033】4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド (一般名: フサライド)、テトラクロロイソフタロニトリル (一般名: クロロタロニル)、ペンタクロロニトロベンゼン (一般名: キントゼン) のような有機塩素系化合物; メチル 1- (ブチルカルバモイル) ベンズイミダゾール-2-イルカーバメート (一般名: ペノミル)、ジメチル4, 4'- ( $o$ -フェニレン) ビス (3-チオアロファネート) (一般名: チオファネートメチル)、メチルベンズイミダゾール-2-イルカーバメート (一般名: カーベンダジム) のようなベンズイミダゾール系化合物;

【0034】3-クロロ- $N$ - (3-クロロ-2, 6-ジニトロ-4- $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ピリジナミン (一般名: フルアジナム) のようなピリジナミン系化合物; 1- (2



ーシアノ-2-メトキシイミノアセチル)-3-エチル尿素(一般名:シモキサニル)のようなシアノアセトアミド系化合物;

【0035】メチル N-(2-メトキシアセチル)-N-(2, 6-キシリル)-DL-アラニネート(一般名:メタラキシル)、2-メトキシ-N-(2-オキソ-1, 3-オキサゾリジン-3-イル)アセト-2', 6'-キシリジド(一般名:オキサジキシル)、(±)-α-2-クロロ-N-(2, 6-キシリルアセトアミド)-γ-ブチロラクトン(一般名:オフレース)、メチル N-フェニルアセチル-N-(2, 6-キシリル)-DL-アラニネート(一般名:ペナラキシル)、メチル N-(2-フロイル)-N-(2, 6-キシリル)-DL-アラニネート(一般名:フララキシル)、(±)-α-[N-(3-クロロフェニル)シクロプロパンカルボキサミド]-γ-ブチロラクトン(一般名:シプロフラン)のようなフェニルアミド系化合物;

【0036】N-ジクロロフルオロメチルチオ-N', N'-ジメチル-N-フェニルスルファミド(一般名:ジクロフルアニド)のようなスルフェン酸系化合物;水酸化第二銅(一般名:水酸化第二銅)、銅 8-キノリノレート(一般名:有機銅)のような銅系化合物;5-メチルイソキサゾール-3-オール(一般名:ヒドロキシイソキサゾール)のようなイソキサゾール系化合物;

【0037】アルミニウムトリス(エチルホスホネート)(一般名:ホセチルアルミニウム)、O-2, 6-ジクロロ-p-トリル-O, O-ジメチルホスホロチオエート(一般名:トルクロホス-メチル)、S-ベンジル O, O-ジイソプロピルホスホロチオエート、O-エチル S, S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物;

【0038】N-(トリクロロメチルチオ)シクロヘキシ-4-エン-1, 2-ジカルボキシミド(一般名:キャプタン)、N-(1, 1, 2, 2-テトラクロロエチルチオ)シクロヘキシ-4-エン-1, 2-ジカルボキシミド(一般名:キャプタホル)、N-(トリクロロメチルチオ)フタルイミド(一般名:フォルベット)のようなN-ハロゲンチオアルキル系化合物;

【0039】N-(3, 5-ジクロロフェニル)-1, 2-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボキシミド(一般名:プロシミドン)、3-(3, 5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド(一般名:イブジオン)、(RS)-3-(3, 5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ピニル-1, 3-オキサゾリジン-2, 4-ジオン(一般名:ピンクロゾリン)のようなジカルボキシイミド系化合物;

【0040】α, α, α-トリフルオロ-3'-イソブ

ロボキシ-オ-トルアニリド(一般名:フルトラニル)、3'-イソプロボキシ-オ-トルアニリド(一般名:メプロニル)のようなベンズアニリド系化合物;2-(1, 3-ジメチルピラゾール-4-イルカルボニルアミノ)-4-メチル-3-ペンテンニトリル(英国特許No. 2190375に記載の化合物)、α-(ニコチルアミノ)-(3-フルオロフェニル)アセトニトリル(日本特開昭63-135364に記載の化合物)のようなベンズアミド系化合物;

【0041】N, N'-[ビベラジン-1, 4-ジイルビス[(トリクロロメチル)メチレン]]ジホルムアミド(一般名:トリホリン)のようなビベラジン系化合物;2', 4'-ジクロロ-2-(3-ピリジル)アセトフェノン O-メチルオキシム(一般名:ピリフェノックス)のようなピリジン系化合物;(±)-2, 4'-ジクロロ-α-(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール(一般名:フェナリモル)、(±)-2, 4'-ジフルオロ-α-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコール(一般名:フルトリアフォル)のようなカルビノール系化合物;

【0042】(RS)-1-[3-(4-ターシャリーブチルフェニル)-2-メチルプロピル]ビベリジン(一般名:フェンプロビディン)のようなビベリジン系化合物;(±)-シス-4-[3-(4-ターシャリーブチルフェニル)-2-メチルプロピル]-2, 6-ジメチルモルフォリン(一般名:フェンプロビモルフ)のようなモルフォリン系化合物;トリフェニルチンヒドロキシド(一般名:フェンチンヒドロキシド)、トリフェニルチンアセテート(一般名:フェンチンアセテート)のような有機スズ系化合物;

【0043】1-(4-クロロベンジル)-1-シクロペンチル-3-フェニルウレア(一般名:ベンシキュロン)のような尿素系化合物;(E, Z)4-[3-(4-クロロフェニル)-3-(3, 4-ジメトキシフェニル)アクリロイル]モルフォリン(一般名:ジメトモルフ)のようなシンナミック酸系化合物;イソプロピル 3, 4-ジエトキシカルバニレート(一般名:ジエトフェンカルブ)のようなフェニルカーバメート系化合物;

【0044】3-シアノ-4-(2, 2-ジフルオロ-1, 3-ペンゾジオキソール-4-イル)ピロール(商品名:サファイヤ)、3-(2', 3'-ジクロロフェニル)-4-シアノ-ピロール(一般名:フェンピクロニル)のようなシアノピロール系化合物;3-クロロ-N-(3-クロロ-2, 6-ジニトロ-4-α, α, α-トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ピリジナミン(一般名:フルアジナム)のようなピリジナミン系化合物;

【0045】アトラキノン系化合物;クロトン酸系化合物;抗生物質またその他の化合物として、ジイソプロビ

ル1, 3-ジチオラン-2-イリデン-マロネート (一般名: イソプロチオラン)、5-メチル-1, 2, 4-トリアゾロ〔3, 4-b〕ベンチアゾール (一般名: トリシクラゾール)、1, 2, 5, 6-テトラヒドロピロロ〔3, 2, 1-ij〕キノリン-4-オン (一般名: ピロキロン)、6-(3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル)-3(2H)-ピリダジノン (一般名: ジクロメジン)、3-アリルオキシ-1, 2-ベンゾイソチアゾール-1, 1-ジオキシド (一般名: プロベナゾール); などが挙げられる。また、本発明化合物と混用、併用する相手剤との適当な混合重量比は一般に1:300~300:1、望ましくは1:100~100:1である。

【0046】本発明の有害動物防除剤の施用は、一般に0.1~500000ppm望ましくは1~100000ppmの有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば、水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。単位面積あたりの施用量は1ha当り、有効成分化合物として約0.1~5000g好ましくは10~1000gが使用される。しかし、特別の場合には、これらの範囲を逸脱することも可能である。

【0047】本発明化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布 (例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等)、土壌施用 (混入、灌注等)、表面施用 (塗布、粉衣、被覆等)、浸漬毒餌等により行うことができる。また、家畜に対して前記有効成分を飼料に混合して与え、その排泄物での有害虫、特に有害昆虫の発生生育を防除することも可能である。またいわゆる超高濃度少量散布法 (ultra low volume) により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

【0048】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 合成例1

N-(2-ピリジルメチル)-4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボキサミド (化合物No. 2) の合成

(1-1) 3-シアノ-2, 6-ジヒドロキシ-4-トリフルオロメチルピリジン300g及びオキシ塩化リン600mlをハステロイC-オートクレーブ中で160℃18時間加熱、反応させた。50℃以下に放冷した後、よく攪拌した状態の10kgの水水中に内容物を注

いだ。5時間後粗生成物をろ過し、1リットルの塩化メチレンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をロータリーエバポレーターにて留去、濃縮して3-シアノ-2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルピリジンを含む生成物280gを得た。

【0049】(1-2) 上記(1-1)で得られた3-シアノ-2, 6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルピリジン180gをメタノール1, 25リットル及び酢酸ナトリウム135gの存在下、触媒として塩化パラジウム(II)0.2gを使用して3, 8リットルパール(Parr)高圧反応器で接触脱ハロゲン化させた。反応器に230psiの水素を充てんした。反応は室温で行われ、6時間以内に完了した。内容物を1リットルの水で希釈し、触媒をろ過し、その後更に約3リットルの水で希釈した。その後500mlの塩化メチレンを使用して、混合物から生成物を2回抽出した。炭酸水素ナトリウムの5%水溶液で抽出液を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒をロータリー・エバポレータにて留去、濃縮して粗生成物を得た。これを減圧下分別蒸留して沸点75~77℃/15mmHgの生成物、3-シアノ-4-トリフルオロメチルピリジン70gを得た。

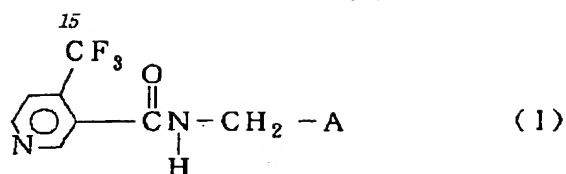
【0050】(1-3) 3-シアノ-4-トリフルオロメチルピリジン172gを1リットルの4M NaOH水溶液に加え、4時間還流撹拌した。反応混合物を25℃に冷却し、200mlの塩化メチレンで洗浄し、水生混合物を塩酸でpH2の酸性とした。混合物を5℃に冷却し、生成物をろ過し、水洗、乾燥して融点145~148℃の4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸100gを得た。

【0051】(1-4) 4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボン酸を塩化チオニル100ml及び1滴のジメチルホルムアミドとともに4時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧留去して粗生成物を得た。粗生成物の蒸留によって沸点83~86℃/15mmHgの無色液体、4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボニルクロライド33gを得た。

【0052】(2) 100ml塩化メチレン中の3-アミノメチルピリジン8.5gの溶液に、外部を冷却することにより10~20℃に温度を保ちながら、4-トリフルオロメチルピリジン-3-カルボニルクロライド8.2gを滴下した。滴下後混合物を2時間室温で撹拌した。その後、混合物をろ過し、ろ液を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸発させて粗固形物を得た。この粗生成物をトルエン/ヘキサンから再結晶して目的物(化合物No. 2)6.3gを得た。本発明によって製造された一般式(1)の化合物を表1に記載する。

【0053】

【表1】



化合物 No.	A	物 性 <sup>1</sup> H-NMRデータ (δ, CDCl <sub>3</sub> , J-Hz)
1	3-ピリジル	8.8ppm, 2H(s+d, J=4.8) 8.4ppm, 2H(m) 7.1-7.8ppm, 3H+NH(m) 4.6ppm, 2H(d, J=5)
2	2-ピリジル	8.9ppm, 2H(s+d, J=4.8) 8.5ppm, 1H(dd) 7.1-7.9ppm, 5H(m) 4.7ppm, 2H(d, J=5)
3	4-ピリジル	8.8ppm, 2H(s+d, J=4.8) 8.4ppm, 2H(d, J=6) 7.8ppm, 1H(t, br) 7.5ppm, 1H(d, J=4.8) 7.2ppm, 2H(d, J=6) 4.5ppm, 2H(d, J=5)
4	2-チエニル	8.7ppm, 2H(s+d, J=4.8) 7.5ppm, 1H(d, J=4.8) 6.7-7.3ppm, 4H(d, J=5) 4.7ppm, 2H(d, J=5)
5	2-フリル	8.7ppm, 2H(s+d, J=4.8) 7.5ppm, 1H(d, J=4.8) 7.3ppm, 1H(m) 6.8ppm, 1H(br) 6.3ppm, 2H(m) 4.5ppm, 2H(d, J=5)

NMRの分析は溶媒としてCDCl<sub>3</sub>、内部標準としてテトラメチルシランをそれぞれ用いて行った。

#### 【0054】試験例1 モモアカアブラムシ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を800ppmに調整した。本葉1枚のみを残したポット（直径8cm、高さ7cm）植えナスの葉柄に粘着剤を塗布した後、その本葉にモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を2〜3頭接種し、産仔させた。接種2日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼虫の寄生したナス葉を前記の濃度に調整した薬液に約10秒間浸漬処理し、風乾後26℃の照明付恒温室内に放置した。処理後5日目に生死を判定し、下記の計算式により死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

【0055】

#### 死虫数

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{処理虫数}} \times 100$$

#### 処理虫数

化合物No. 1〜5が100%の死虫率を示した。

【0056】

#### 試験例2 モモアカアブラムシ浸透移行性試験

有効成分化合物のそれぞれの製剤品を水に分散させ、濃度を800ppmに調整した。本葉1枚のみを残したポット（直径8cm、高さ7cm）の植えナスの葉柄に粘着剤を塗布した後、その本葉にモモアカアブラムシ無翅胎生雌成虫を2〜3頭接種し、産仔させた。接種2日後成虫を除去し、幼虫数をかぞえた。この幼虫の寄生したナスに、前記の濃度に調整した薬液10mlを土壌灌注

処理し、26℃の照明付恒温室内に放置した。処理5日後に生死を判定し、前記試験例3の場合と同様に死虫率を求めた。なお、離脱虫は死亡したものとみなした。

化合物No. 1～5が100%の死虫率を示した。

\*

\*【0057】次に本発明の製剤例を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

【0058】製剤例1

(イ) 化合物No. 1	20重量部
(ロ) カオリン	72重量部
(ハ) リグニンスルホン酸ソーダ	8重量部

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

※ ※【0059】製剤例2

(イ) 化合物No. 2	5重量部
(ロ) タルク	95重量部

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

★ ★【0060】製剤例3

(イ) 化合物No. 4	20重量部
(ロ) N, N'-ジメチルアセトアミド	20重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	10重量部
(ニ) キシレン	50重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

☆ ☆【0061】製剤例4

(イ) カオリン	68重量部
(ロ) リグニンスルホン酸ソーダ	2重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート	5重量部
(ニ) 微粉シリカ	25重量部

以上の各成分の混合物と、化合物No. 2とを4:1の重量割合で混合し、水和剤とする。

◆【0062】製剤例5

(イ) 化合物No. 5	50重量部
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニルフォスフェートトリエタノールアミン	2重量部
(ハ) シリコーン	0.2重量部
(ニ) 水	47.8重量部

以上のものを均一に混合、粉砕した原液に更に

(ホ) ポリカルボン酸ナトリウム	5重量部
(ヘ) 無水硫酸ナトリウム	42.8重量部

を加え均一に混合、乾燥して顆粒水和剤とする。

\* \*【0063】製剤例6

(イ) 化合物No. 1	5重量部
(ロ) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル	1重量部
(ハ) ポリオキシエチレンの燐酸エステル	0.1重量部
(ニ) 粒状炭酸カルシウム	93.5重量部

(イ)～(ハ)を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(ニ)に吹付け、アセトン除去して粒剤※

※とした。【0064】製剤例7

(イ) 化合物No. 2	2.5重量部
(ロ) N-メチル-2-ピロリドン	2.5重量部
(ハ) 大豆油	95.0重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤 (ultra low volume formulation) とする。

★ n) とする。【0065】製剤例8

(イ) 化合物No. 3	5重量部
(ロ) N, N'-ジメチルアセトアミド	15重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル	10重量部
(ニ) キシレン	70重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

【0066】製剤例9

(イ) 化合物No. 3	20重量部
(ロ) ラウリルサルフェートナトリウム塩	3重量部
(ハ) 水溶性デンプン	77重量部

以上のものを均一に混合し、水溶剤とする。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
/(C 0 7 D 405/12				
213:00				
307:00)				
(C 0 7 D 409/12				
213:00				
333:00)				

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**